

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/013863

International filing date: 28 July 2005 (28.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-291090  
Filing date: 04 October 2004 (04.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 September 2005 (29.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 0 月 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 9 1 0 9 0

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 2 9 1 0 9 0  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 国立大学法人 新潟大学

2 0 0 5 年 9 月 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】	特許願
【整理番号】	2004062802
【提出日】	平成16年10月 4日
【あて先】	特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】	G01N 27/00
【発明者】	
【住所又は居所】	新潟市五十嵐2の町8050番地 新潟大学工学部内
【氏名】	新保 一成
【発明者】	
【住所又は居所】	新潟市五十嵐2の町8050番地 新潟大学工学部内
【氏名】	金子 双男
【発明者】	
【住所又は居所】	新潟市五十嵐2の町8050番地 新潟大学工学部内
【氏名】	加藤 景三
【発明者】	
【住所又は居所】	新潟市五十嵐2の町8050番地 新潟大学工学部内
【氏名】	大平 泰生
【発明者】	
【住所又は居所】	新潟市五十嵐2の町8050番地 新潟大学工学部内
【氏名】	川上 貴浩
【特許出願人】	
【識別番号】	304027279
【住所又は居所】	新潟市五十嵐2の町8050番地
【氏名又は名称】	国立大学法人 新潟大学
【代表者】	長谷川 彰
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

水晶振動子上に、低屈折率媒体からなるクラッドと高屈折率媒体からなるコアを積層した光導波層を設け、前記水晶振動子の発振特性と、前記光導波層を導波した光を測定することを特徴とする物質吸着検知方法。

【請求項 2】

前記コアの上に金属薄膜を設けたことを特徴とする請求項 1 記載の物質吸着検知方法。

【請求項 3】

水晶振動子上に、低屈折率媒体からなるクラッドと高屈折率媒体からなるコアを積層した構造の光導波層を設けたことを特徴とする Q C M センサ。

【請求項 4】

前記コアの上に金属薄膜を設けたことを特徴とする請求項 3 記載の Q C M センサ。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 物質吸着検知方法およびＱＣＭセンサ

【技術分野】

【０００１】

本発明は、水晶振動子を用いた物質吸着検知方法およびＱＣＭセンサに関するものである。

【背景技術】

【０００２】

従来の吸着センサとして、特許文献１に開示されるように、ガス感応性膜に吸着した $\text{NO}_2$ ガスに応じて水晶振動子の発振周波数の低下を利用することで、微量な $\text{NO}_2$ ガスを検出することができるセンサが知られている。

【０００３】

また、特許文献２に開示されるように、光導波路に光を導波させることで生じるエバネッセント場が吸着物質により吸収され、導波光が減衰することを用いて物質吸着を検知する方法が知られている。

また、特許文献３に開示されるように、光導波路上に金属薄膜を堆積し、導波光により金属薄膜上に表面プラズモンを励起すると導波光が減衰することを用い、さらに被測定物質の吸着に伴い表面プラズモン励起条件が変化することを用い、出射した光を測定することで物質吸着を検知する方法が知られている。

【０００４】

【特許文献１】 特開平７－４３２８５号公報

【特許文献２】 特開平９－６１３４６公報

【特許文献３】 特開２００１－１０８６１２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかし、上記特許文献１に開示される従来のセンサでは、水晶振動子の性質所謂ＱＣＭ（Quartz Crystal Microbalance）を利用することでガス感応性薄膜に吸着した微量なガスを検知可能としているが、これだけでは検知対象物質および吸着後の感応性薄膜の光学特性を直接に知ることはできないという問題があった。

【０００６】

また、上記特許文献２および３に開示される従来のセンサでは、どの程度の質量の検知対象物質が素子に吸着して出射光の変化をもたらしているかを直接に知ることはできないという問題があった。

【０００７】

そこで本発明は上記問題点に鑑み、水晶振動子を利用し、被検出物質の吸着質量の変化量とそれに伴う光学特性の変化量とを同時に正確に検出できる物質吸着検知方法およびセンサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明の物質吸着検知方法は、水晶振動子上に、低屈折率媒体からなるクラッドと高屈折率媒体からなるコアを積層した光導波層を設け、前記水晶振動子の発振特性と、前記光導波層を導波した光を測定することを特徴とする。

【０００９】

また、本発明の物質吸着検知方法は、前記コアの上に金属薄膜を設けたことを特徴とする。

【００１０】

本発明のＱＣＭセンサは、水晶振動子上に、低屈折率媒体からなるクラッドと高屈折率媒体からなるコアを積層した構造の光導波層を設けたことを特徴とする。

【００１１】

また、本発明のＱＣＭセンサは、前記コアの上に金属薄膜を設けたことを特徴とする。

#### 【発明の効果】

##### 【００１２】

本発明における物質吸着検知方法及びＱＣＭセンサでは、光導波路のコア表面に被検知物質が吸着することに伴い、伝搬損失が変化することによる出射光の変化と、水晶振動子の発振特性が共に変化することを利用して、被検知物質の検知と識別を容易に行うことができる。さらに最上層に位置するコアの表面に、被検知物質の吸着によって光学特性が変化し、それによって伝搬損失を大きく変化させる感応性材料を堆積しておくことで、微量物質の検出も良好に行うことができる。

##### 【００１３】

また、前記高屈折率媒体の上に金属薄膜を設けていることによって、導波光によりコア近傍に生じるエバネッセント波によって金属薄膜に表面プラズモンを共鳴励起できる。表面プラズモンが励起されると導波光は減衰し、また励起条件は物質の吸着によって敏感に変化するため、出射光を測定することでより高感度に光学特性の測定を行いながら、水晶振動子の発振特性を観測できる。さらに、金属薄膜表面に物質吸着によって光学特性が変化する感応性材料を堆積しておくことで、微量物質の検出をより良好に行うことができる。

##### 【００１４】

本発明の物質吸着検知方法及びセンサは、光導波路を有する水晶振動子であって、水晶振動子の発振周波数特性によって物質の吸着質量を検知でき、また物質吸着に伴う出射光の変化から吸着物質または物質吸着後の検知用薄膜の光学特性を一つの素子で観測できる。

##### 【００１５】

水晶振動子と光学特性を測定する素子を別々に作製して観測する場合に比べて、上記の方法では吸着質量の変化量と光学特性の変化量を正確に検出できる。

##### 【００１６】

また、いくつかの検知対象物質について吸着質量と光学特性の関係を観測しておくことにより、例えば吸着分子数あたり同じ光学物性の変化を与える質量の異なる物質に対して、識別を行うことも可能である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【００１７】

以下、添付図面を参照しながら、本発明における物質吸着測定方法およびその測定方法を用いたセンサの好ましい各実施例を説明する。なお、これらの各実施例において、同一箇所には同一符号を付し、共通する部分の説明は重複するため極力省略する。

##### 【００１８】

本発明は、光導波路を有する水晶振動子を構成し、水晶振動子の発振特性と、導波路から出射する光を同時または交互に観測するものである。

#### 【実施例１】

##### 【００１９】

図１は、本実施例におけるセンサの配置例を示しており、水晶１と一対の水晶発振用電極２、３とからなる水晶振動子１０と、水晶発振用電極３上の低屈折率媒質からなるクラッド部４と、その上に配置した高屈折率媒質からなるコア５とからなる光導波層１２と、その上に配置した吸着物質検知用薄膜７とからなるガス吸着部１１、コア５に光を入射するための光入射用プリズム８と、コア５から光を取り出すための光出射用プリズム９とから構成される。なお、このセンサ素子において、吸着物質検知用薄膜７は、例えばポルフィリンなどの有機機能性物質から形成され、被検知物質を吸着しそれによって光学特性（複素誘電率）が変化するあらゆる材料を用いることができるが、特に無くても良い。

##### 【００２０】

低屈折率媒質のクラッド部４は、コア部５における光導波を可能とするものである。コア５は、クラッド４および素子を暴露する外界よりもより高屈折率の媒体から成る。ク

ラッド4、コア5の材質は、光導波を可能とするものであればどのようなものを用いてもよい。また、水晶1よりも十分に屈折率の大きい透明導電性材料を電極3として用いることで、水晶1をクラッド部、電極3をコア部とすることもできる。コア5に光を入射すると、光はコア内部で全反射しながら導波していく。この時、被検知物質の吸着によるコア5からの出射光の変化を観測する。さらに、水晶振動子10は被吸着物質の吸着量を検知することができる。

#### 【0021】

次に、本発明の作用について説明する。

#### 【0022】

被検知物質に本センサ素子を暴露し、その間水晶振動子10の発振周波数の変化を観測する。同時に、光源（図示せず）から光入射用プリズム8を通してコア5に光を入射し光を導波させる。光の入射角度は、コア5内で光が全反射し光が導波する範囲内の角度とする。光がコア5内を導波すると、コア外側のコア表面近傍（この距離は界面媒体の誘電率と入射角により決定される）にはエバネッセント場が生じる。このエバネッセント場が生じている領域に光吸収性の物質が存在すると、エバネッセント場が吸収されることによってコア5を導波する光は減衰する。吸着物質検知用薄膜7はエバネッセント波の浸みだし領域内に存在しており、被検知物質を吸着した吸着物質検知用薄膜7が吸着前に対して光吸収特性が変化すると、吸着物質検知用薄膜7によるエバネッセント波の吸収が変化するため、コア5から光出射用プリズム9を通して出射した光の減衰の様子も変化する。この出射光を光検出器（図示せず）により測定する。なお、被検知物質自体が光吸収性であれば、吸着物質検知用薄膜7は光吸収性でなくても良い。また、吸着物質検知用薄膜7の屈折率がコア5の屈折率よりも大きくなればコア5から光が漏れることになるが、これを用いて、被検知物質の吸着により屈折率が変化し、これによってコア5における光閉じこめと伝搬損失を変えて出射した光を変化できる物質を吸着物質検知用薄膜7に用いても良い。なお、入射する光は、吸着物質検知用薄膜または被検知物質によって吸収されるか、被検知物質の吸着によって伝搬損失が変化し出射した光強度が変化する波長を含む白色光または単色光とする。被検知物質が素子ひいては吸着物質検知用薄膜7表面に吸着すると、以上に記述したことから、コア5から出射した光のスペクトルまたは強度が変化する。このとき、本センサ素子の質量は、被検知物質の吸着量分増加することとなる。水晶振動子10には、その表面に付着させた付着物の質量に応じて固有の発振周波数が変化する性質（QCM）があるため、被検知ガスの吸着量が増加するにつれて、周波数は減少する。すなわち、吸着した被検知ガスの質量にほぼ比例して水晶振動子10の周波数特性が変化する。これらの出射光特性及び周波数特性は、被検知物質の吸着量や種類に応じて固有の値を示すため、予めいくつかの検知対象物質について観測しておいた吸着質量と光透過特性の変化の関係とを比較することにより、被検知物質の検出と識別を行う。以上のようにして、被検知物質の吸着量、すなわち水晶振動子10の周波数変化に対応する出射光の変化量から、被検知物質の検出と識別を行うことができる。

#### 【0023】

以上のように、上記実施例の物質吸着検知方法は、水晶振動子10上に、低屈折率媒体からなるクラッド4と高屈折率媒体からなるコア5を積層した光導波層11を設け、前記水晶振動子10の発振特性と、前記光導波層を導波した光を測定するものである。

#### 【0024】

また、本実施例のQCMセンサは、水晶振動子10上に、低屈折率媒体からなるクラッド4と高屈折率媒体からなるコア5を積層した構造の光導波層11を設けたものである。

#### 【0025】

上記の構成によれば、光導波層11のコア5表面に被検知物質が吸着することに伴い、伝搬損失が変化することによる出射光の変化と、水晶振動子10の発振特性が共に変化することを利用して、被検知物質の検出と識別を容易に行うことができる。

#### 【0026】

さらに最上層に位置するコア5の表面に、被検知物質の吸着によって光学特性が変化し

、それによって伝搬損失を大きく変化させる感応性材料を堆積しておくことで、微量物質の検出も良好に行うことができる。

#### 【0027】

また、水晶振動子10の発振周波数特性によって物質の吸着質量を検知でき、また物質吸着に伴う出射光の変化から、吸着物質または物質吸着後の検知用薄膜7の光学特性を一つの素子で観測できる。

#### 【0028】

そして、水晶振動子10と光学特性を測定する素子を別々に作製して観測する場合に比べて、上記の方法では吸着質量の変化量と光学特性の変化量を正確に検出できる。

#### 【0029】

さらに、いくつかの検知対象物質について吸着質量と光学特性の関係を観測しておくことにより、例えば吸着分子数あたり同じ光学物性の変化を与える質量の異なる物質に対して、識別を行うことも可能である。

#### 【実施例2】

#### 【0030】

つぎに、実施例2について説明する。本実施例では、図2のようにコア5と吸着物質検知用薄膜7の間に適切な厚さの金属薄膜6を設置したものである。この場合、コア5、金属薄膜6の膜厚と誘電率、吸着物質検知用薄膜7の膜厚と誘電率、および外界の誘電率で決定されるある波長と入射角度に対して、金属薄膜表面に表面プラズモンが励起できる。この時透過光は、表面プラズモンを励起する波長において減衰を受ける。この透過光の減衰量を理論計算することにより被検知物質吸着後の吸着物質検知用薄膜7の誘電率または膜厚を求めると共に、水晶振動子10の発振の様子を検出する。この場合、吸着検知用薄膜および被検知物質は必ずしも光吸収性でなくても良い。

以上の実施例において、センサは気体中にあっても液体中にあってもよい。

#### 【0031】

以上のように、上記実施例の物質吸着検知方法は、前記コア5の上に金属薄膜6を設けたことを特徴とする。また、本発明のQCMセンサは、前記コア5の上に金属薄膜6を設けたことを特徴とする。

#### 【0032】

以上の構成によれば、前記コア5の上に金属薄膜6を設けていることによって、導波光によりコア5近傍に生じるエバネッセント波によって金属薄膜6に表面プラズモンを共鳴励起できる。表面プラズモンが励起されると導波光は減衰し、また励起条件は物質の吸着によって敏感に変化するため、出射光を測定することでより高感度に光学特性の測定を行いながら、水晶振動子10の発振特性を観測できる。

#### 【0033】

さらに、金属薄膜6表面に物質吸着によって光学特性が変化する感応性材料を堆積しておくことで、微量物質の検出をより良好に行うことができる。

#### 【0034】

本発明におけるセンサは、1つのセンサ素子で、水晶振動子10の発振周波数特性によって物質の吸着質量を検知でき、吸着質量に対する出射光特性の変化量を観測できる。これにより、従来のように二つのセンサを並べて使用しなくてもよいので、被検知対象となる一点（一地点）に対してピンポイントかつ正確な検出が可能である。

#### 【0035】

なお、本発明は、上記各実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更可能である。吸着物質検知用薄膜7の形状は特に限定されず、材質を変更することで種々の物質を検知することが可能である。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0036】

本発明の活用例として、吸着物質検知用物質を選択することにより、気体中における酸化窒素などの酸化性ガス、アンモニアなどの塩基性ガスや有機溶媒ガス、液体中の生体物



質などの検出および識別が考えられる。さらに、環境モニターや工程管理などにも利用できるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 7 】

【図 1】 本発明の第 1 実施例におけるセンサの構造を示す縦断面図である。

【図 2】 本発明の第 2 実施例におけるセンサの構造を示す縦断面図である。

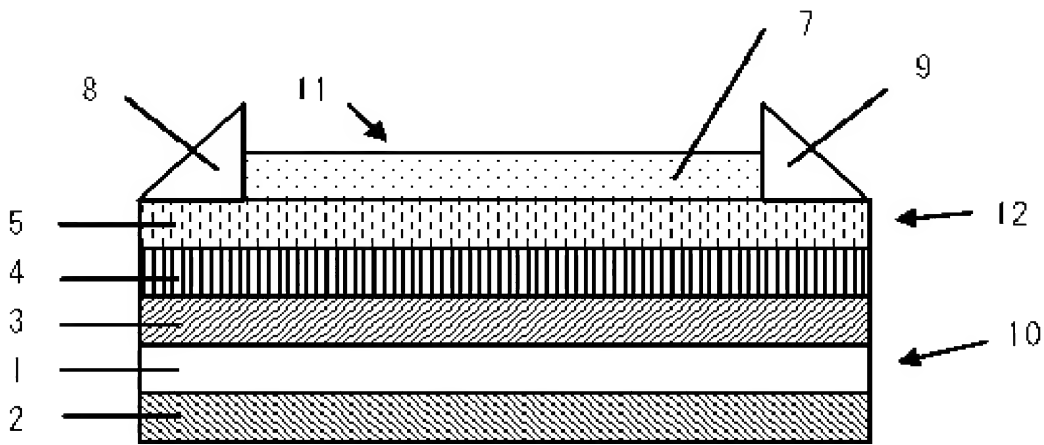
【符号の説明】

【 0 0 3 8 】

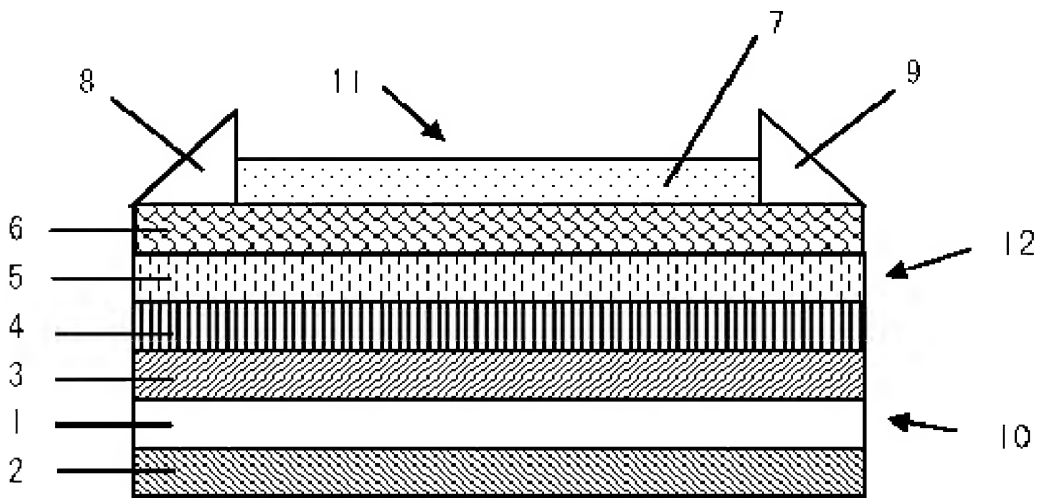
- 1 水晶
- 2, 3 水晶発振用電極
- 4 クラッド
- 5 コア
- 6 金属薄膜
- 7 吸着物質検知薄膜
- 8 光入射用プリズム
- 9 光出射用プリズム
- 10 水晶振動子
- 11 吸着部
- 12 光導波層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、被検知物質の吸着量に対する感応性薄膜の光学特性の変化量を利用した物質吸着検知方法及びセンサを提供する。

【解決手段】 水晶振動子10上にクラッド4、コア5、吸着物質検知用薄膜7を順次積層し、水晶振動子10の発振周波数変化とコア5から出射した光を測定することにより、被検知物質吸着量に対する感応性薄膜の光学特性変化の観測を行う。

【選択図】 図1

## 出願人履歴

3 0 4 0 2 7 2 7 9

20040520

新規登録

新潟県新潟市五十嵐2の町8050番地

国立大学法人 新潟大学